

Нефтегравийные дорожные покрытия

Галина Васильевская¹, Александра Якшина², Евгений Янаев³

¹ кандидат технических наук, Сибирский Федеральный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, Российская Федерация

² старший преподаватель, Сибирский Федеральный Университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, Российская Федерация и

³ кандидат технических наук, Сибирский Федеральный Университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, Российская Федерация

E-mail: vasgv21n@mail.ru

Аннотация: Показаны результаты исследований нефтегравия, который широко применяется в Скандинавских странах, в частности в Финляндии. В России нефтегравийная смесь получила название "рыхлосвязная органоминеральная смесь" (РОС). В качестве вяжущего в нефтегравии используется нефтяной продукт, содержащий летучие вещества, состав которого в литературе не публикуется. В работе исследовалась возможность использования в качестве вяжущего в РОС нефтяных отходов и их тяжелых остатков, образующихся при транспортировке нефти. В настоящее время эти отходы нигде не используются, сжигаются, загрязняя окружающую среду. С целью изучения химического состава нефтяных отходов и сравнения его с химическим составом битума были проведены исследования методом ИК-спектроскопии образцов исходных нефтяных отходов, тяжелых остатков нефтяных отходов и дорожного нефтяного битума марки БНД 90/130. Фракционный состав нефтяных отходов и их тяжелых остатков исследовался при их перегонке путем нагревания до температуры +335 °С. Было установлено, что для приготовления РОС лучше применять нефтяные остатки, которые при нагревании вяжущего до 90 – 100 °С не будут испаряться из смеси и сохранять постоянным состав. В лабораторных условиях по предельным кривым было проведено проектирование состава РОС. В качестве заполнителей для РОС были использованы щебень и отсев дробления гнейсов карьера «Кардон» г. Уяра. В качестве адгезионных добавок применялись триэтанолламин и уксуснокислый аммоний. Были приготовлены составы РОС и определены их основные физико-механические показатели. На основании проведенных испытаний был сделан вывод о том, что остатки нефтяных отходов можно использовать в качестве вяжущего в составах РОС.

1. Введение

В настоящее время основным дорожно-строительным материалом является асфальтобетон на битумном связующем. Однако битум имеет недостатки: при нагревании выделяет вредные газы, является не морозостойким и не теплостойким материалом. Исследованием свойств битумов занимаются ученые [1]. Для улучшения свойств битумы модифицируют различными полимерами и промышленными отходами производства [2–7]. Кроме этого, битум из-за роста цен на нефтяное сырье, является дорогим и дефицитным материалом. Поэтому стоимость асфальтобетона тоже высокая. Для снижения стоимости асфальтобетона применяют отходы промышленности [8–12] или альтернативное асфальтовое вяжущее на нефтяной основе [13–16].

За рубежом широкое применение получили дорожные нефтегравийные покрытия. "Нефтегравий" является условным названием, так как в составе этого материала не используется чистая нефть и гравий, а применяется маловязкое нефтяное вяжущее с адгезионными добавками и щебень из прочных горных пород. Нефтегравийные покрытия в дорожном строительстве нашли широкое применение в Скандинавских странах. В Финляндии более половины дорог с твердым покрытием нефтегравийные. Эти покрытия обладают рядом достоинств: нефтегравий

более экологически чистый, чем битумы, так как содержит меньше летучих компонентов; возможность производства смесей на склад со сроком хранения в штабелях до 5 и более лет; высокий темп устройства покрытий с использованием традиционной технологии.

В России нефтегравийная смесь получила название "рыхлосвязная органоминеральная смесь" (РОС). Первый опыт использования финского нефтегравия в нашей стране был осуществлен в сентябре 1991 года при устройстве покрытия на местной автомобильной дороге " Комсомольск – Светлогорск " в Выборгском районе Ленинградской области. Экономическая эффективность при устройстве покрытий из РОС, по сравнению с асфальтобетонными, выражается в снижении затрат в 1,5 раза, потребности в органических вяжущих почти в 2 раза, в машинах и механизмах в 1,5 раза и рабочей силы в 3 раза.

Нефтегравий во многих отношениях является особым материалом, поэтому масштабы его использования не очень велики. В качестве вяжущего в нефтегравии используется нефтяной продукт, содержащий летучие вещества, состав которого в литературе не публикуется. Назначение вяжущего – недопущение расслоения материала и удаление крупных зерен. Вяжущего в нефтегравии должно быть столько, чтобы оно связывало каменный материал, но не слишком сильно. Покрытие должно быть пластичным, чтобы его можно было при необходимости вскрыть. Вяжущее должно перемешиваться с холодными материалами и сохранять пластичность и мягкость в течение всего периода эксплуатации, то есть легкие фракции из вяжущего должны испаряться медленно. Твердеет нефтяной продукт после перемешивания из-за окисления нефтяной основы.

В качестве каменного материала в нефтегравии используют дробленую породу с небольшим содержанием мелкой фракции из прочных кислых горных пород. Адгезионная способность нефтяного вяжущего к этим породам недостаточна. Наиболее эффективным является введение в вяжущее адгезионных добавок аминного типа, которые интенсифицируют хемосорбционные процессы, гидрофобизирует гидрофильную поверхность кислых каменных материалов, тем самым обеспечивают лучшую смачиваемость каменных материалов и обеспечивают более надежную связь компонентов нефтегравия в условиях отслаивающего действия воды.

Количество поверхностно-активных веществ составляет 0,8 – 1,3 % от массы вяжущего, а количество вяжущего должно быть в пределах 3,2 – 3,6 % от массы минеральной части РОС. Смесь приготавливается холодным способом без подогрева каменных материалов или горячим способом при небольшом нагреве. В нашей стране на составы РОС составлены технические условия [1].

Целью данной работы являлось исследование возможности использования в качестве вяжущего в РОС нефтяных отходов и их тяжелых остатков, образующихся при транспортировке нефти. Это продукты очистки нефтепроводов. Они сливаются в металлические емкости, где хранятся длительное время. Тяжелые остатки этих отходов образуются после оседания на дно этих емкостей тяжелых фракций нефти. В настоящее время эти отходы нигде не используются, сжигаются, загрязняя окружающую среду. Для улучшения сцепления этих отходов с каменными материалами применялись адгезионные добавки аминного типа.

2. Материалы и методы

Для приготовления РОС были использованы следующие исходные материалы:

1. В качестве крупного заполнителя применялся щебень, полученный путем дробления гнейсов карьера "Кардон" г. Уяра;
2. Мелкий заполнитель - отсев дробления гнейсов того же карьера;

Были исследованы химический состав, проведен рентгеноструктурный анализ и определены физико-механические показатели заполнителей. По всем свойствам заполнители отвечали требованиям соответствующих ГОСТов.

3. Вяжущим являлись отходы, образующиеся в нефтепроводах при транспортировке нефти;
4. В качестве поверхностно-активных веществ использовались – триэтаноламин $N(C_2H_4OH)_3$ и уксуснокислый аммоний CH_3COONH_4 .

Определение физико-механических свойств РОС проводилось в соответствии с техническими условиями [17].

3. Результаты

С целью изучения химического состава нефтяных отходов и сравнения его с химическим составом битума были проведены исследования методом Инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) образцов исходных нефтяных отходов, их тяжелых остатков и нефтяного дорожного битума марки БНД 90/130.

Регистрация ИК-спектров в области $400 - 3900 \text{ см}^{-1}$ проводилась на спектрофотометре "Specord 75JR". Условия записи спектров подобраны таким образом, при которых аппаратные искажения сведены к минимуму. Запись образцов проводилась между пластинками из бромистого калия.

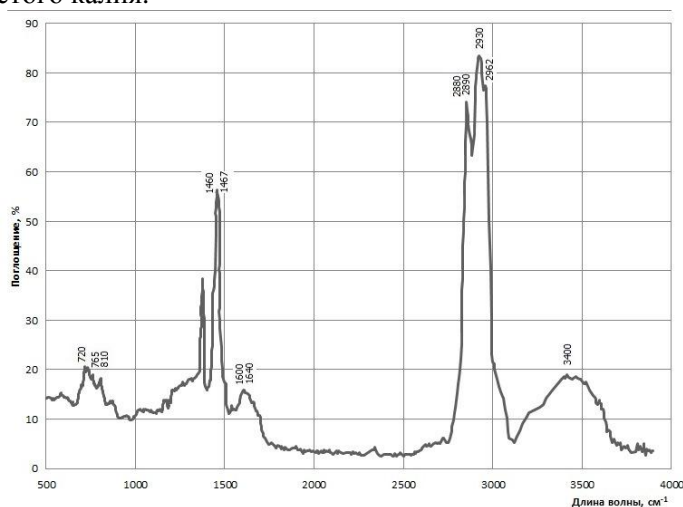


Рис. 1 ИК-спектр нефтяных отходов

Полосы поглощения в области $3020 - 3060 \text{ см}^{-1}$ при отсутствии сильных полос поглощения в области 1600 см^{-1} и $700 - 900 \text{ см}^{-1}$. Слабое поглощение в области 1640 и 810 см^{-1} может говорить о наличии сопряженных двойных связей [19].

В составе тяжелых остатков нефтяных отходов присутствуют в значительном количестве ароматические полициклические структуры. Об этом свидетельствует наличие в спектре остатка (рис.2) полос поглощения в области 1602 , 1575 и 1450 см^{-1} .

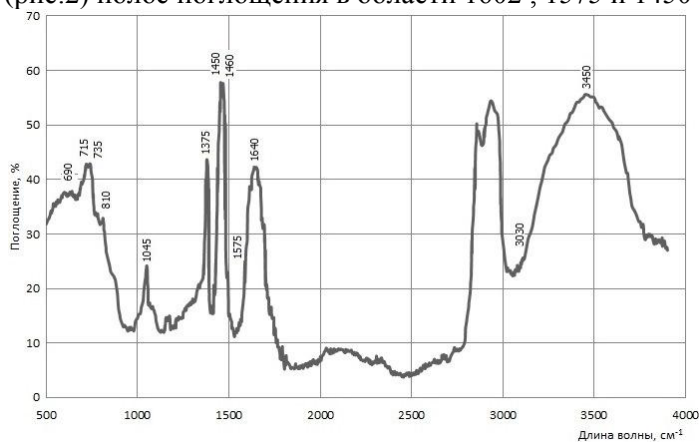


Рис. 2 ИК-спектр тяжелых остатков нефтяных отходов

1460 см^{-1} для остатка. Относительно высокая интенсивность полос поглощения в области 1602

ИК-спектр исходных нефтяных отходов (рис.1) представлен в основном (65 – 70 %) полосами поглощения колебаний легколетучих насыщенных углеводородов с длиной цепи $n > 6$ в области 720 см^{-1} и дублет в области $1460, 1467 \text{ см}^{-1}$, а также наблюдается высокая интенсивность полос в области $2880 - 2960 \text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям CH_2 и CH_3 - групп [18].

В составе нефтяных остатков в небольшом количестве содержатся кислородосодержащие продукты (полосы поглощения в области $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$), а также конденсированные ароматические системы (по-

лосы поглощения в области $3020 - 3060 \text{ см}^{-1}$) при отсутствии сильных полос поглощения в области 1600 см^{-1} и $700 - 900 \text{ см}^{-1}$. Слабое поглощение в области 1640 и 810 см^{-1} может говорить о наличии сопряженных двойных связей [19].

В составе тяжелых остатков нефтяных отходов присутствуют в значительном количестве ароматические полициклические структуры. Об этом свидетельствует наличие в спектре остатка (рис.2) полос поглощения в области 1602 , 1575 и 1450 см^{-1} .

Несмотря на невозможность прямой идентификации в ИК-спектрах остатка асфальтено-нафтеновых структур, их присутствие можно предположить, исходя из высокой общей цикличности [20].

Сравнение ИК-спектров исходных нефтяных отходов и тяжелых остатков этих отходов

(рис.1 и рис.2) показывает значительное уменьшение доли алифатических углеводородов в составе остатка. Доказательством служит снижение интенсивности полос поглощения в области $2800 - 2960 \text{ см}^{-1}$ и

см⁻¹, по сравнению с таковой в ИК-спектре нефтяных отходов (рис.1), дополнительно подтверждает присутствия в составе остатка высококонденсированных ароматических ядер [21].

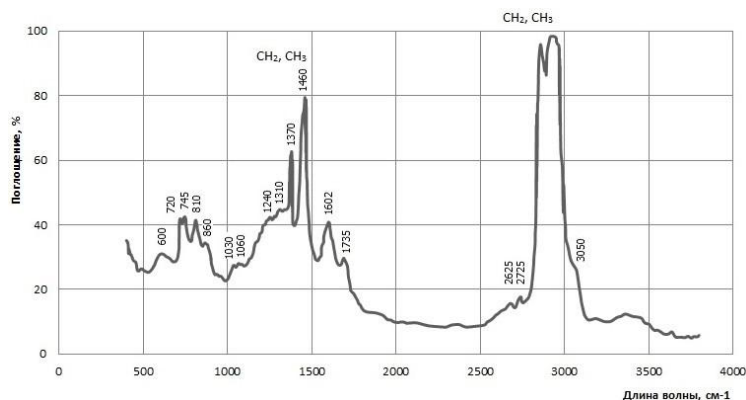


Рис. 3 ИК-спектр битума БНД

существуют асфальтено-нафтенновые фрагменты. Об этом свидетельствует наличие полос поглощения 1735, 1602, 860 и 810 см⁻¹.

Кислородсодержащие продукты представлены в битуме, в отличие от нефтяных отходов, весьма определенными группами:

- ОН (полоса поглощения 3380 см⁻¹);
- карбонильными (сложная полоса поглощения в области 1602 см⁻¹);
- эфирными (полоса поглощения 1030 и 1310 см⁻¹).

Необходимо отметить, что количество кислородсодержащих продуктов в битуме, по сравнению с нефтяными отходами и тяжелыми остатками, очень мало (17 – 20 %), что свидетельствует о возможности лучшего сцепления нефтяных отходов и особенно их тяжелых остатков с каменными материалами.

По содержанию CH₂ и CH₃ групп структурно-групповой состав битума в приближении довольно близок к нефтяным отходам. В спектре тяжелого остатка четче, чем у битума (рис.2), проявляются полосы поглощения, характерные для полиароматических структур. Как известно ароматические углеводороды являются полярно активными и отличаются большой устойчивостью при воздействии тепла, кислорода и ультрафиолетовых лучей. Поэтому тяжелые остатки должны иметь большую стабильность при нагревании и лучшую теплоустойчивость по сравнению с битумом.

Большое содержание в битуме парафиновых углеводородов может привести к нарушению его структуры. Эти углеводороды могут выделяться из битума, а также при понижении температуры выкристаллизовываться и уменьшать адгезию битума с каменным материалом. Это еще раз подтверждает возможность лучшего сцепления тяжелых остатков с каменными материалами по сравнению с битумом.

Для определения фракционного состава исходные нефтяные отходы и тяжелые остатки этих отходов перегонялись путем нагревания до соответствующих температур и испарения из них летучих компонентов. Полученные данные при перегонке этих продуктов приводятся в таблице 1.

Также определялась кинематическая вязкость при 60°C нефтяных остатков, которая составила 14,99 мм²/с. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что для приготовления РОС по фракционному составу лучше подходят нефтяные остатки, которые при нагревании вязущего до 90 – 100 °С не будут испаряться из смеси и сохранять постоянным состав. В лабораторных условиях были приготовлены составы РОС. Подбор зернового состава минеральной части РОС проводился по принципу предельных кривых в соответствии с требованиями технических условий [17]. Предельные кривые и рассчитанный

ИК-спектр битума (рис.3) представлен в основном полосами поглощения колебаний CH₂ и CH₃ - алифатических групп в области 2800 – 2960 и 1375 – 1460 см⁻¹. Анализ их интенсивностей, а также наличие дуплета 720 и 745 см⁻¹, свидетельствует о том, что основной составляющей битума является парафиновые углеводороды. Наряду с парафиновыми цепочками нормального строения битума в незначительном количестве присутствуют

состав минеральной части РОС приводятся на рис.4. При приготовлении РОС вяжущее подогрелось до 90 – 100 °С. Минеральные материалы не нагревались. Из составов РОС формировались образцы – цилиндры, которые выпрессовывались после хранения в формах в течение суток при + 5 °С. Формование образцов проводили на прессе.

Табл. 1. Фракционный состав исходных нефтяных отходов и их остатков.

Температура перегонки, °С	Количество испарившихся фракций, % объема	
	Исходные нефтяные отходы	Нефтяные остатки
до 96	10	-
до 97	40	-
до 98	50	-
до 100	60	-
до 110	70	5
до 190	-	10
до 225	-	20
до 335	-	30

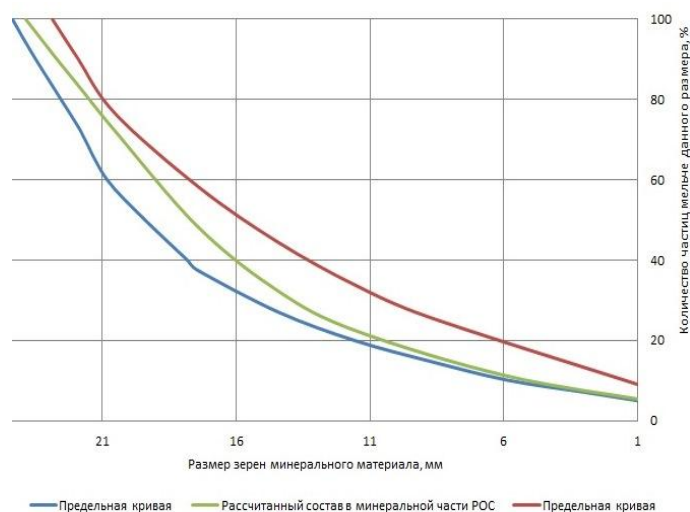


Рис. 4 Зерновой состав минеральной части РОС

Затем на полученных образцах определялись физико-механические свойства. Часть полученной смеси хранилась в рыхлом состоянии в течение суток, потом определялся показатель сцепления вяжущего с поверхностью минеральных материалов.

4. Дискуссии

Исследованиями установлено, что нефтяное вяжущее имеет хорошее сцепление с каменными материалами по сравнению с битумом, но уплотненные образцы обладают большой остаточной пористостью. Для улучшения свойств в вяжущее вводили адгезионные добавки - триэтаноламин и уксуснокислый аммоний.

Результаты исследований показали, что введение аминов увеличивает сцепление вяжущего с каменными материалами и снижает пористость РОС. На основании проведенных испытаний был сделан вывод о том, что лучше применять тяжелые остатки нефтяных отходов, так как они более стабильны и теплоустойчивы при температуре приготовления РОС по сравнению с остатками нефти. Для улучшения свойств в нефтяное вяжущее необходимо вводить амины. Разработанные составы РОС были рекомендованы «Красноярскавтодору» для производственного внедрения.

5. Выводы

Основные результаты исследований по работе представляются следующими:

1. На основании проведенного литературного обзора установлено, что широкое применение за рубежом получили дорожные нефтегравийные покрытия, которые отличаются от обычных асфальтобетонных покрытий меньшей стоимостью из-за высокого срока службы покрытий и холодной технологии получения нефтегравия.
2. В качестве вяжущего в нефтегравии изучены отходы, образующиеся при транспортировке нефти. Приводятся результаты физико-механических исследований этих отходов.
3. С помощью ИК- спектроскопических исследований определен химический состав нефтяных отходов и их тяжелых остатков, который сравнивался с химическим составом битума. На ос-

новании этих исследований установлено, что нефтяные остатки должны иметь лучшее сцепление с каменными материалами и большую стабильность при нагревании по сравнению с битумом.

4. Приводятся результаты определения фракционного состава исходных нефтяных отходов и их тяжелых остатков. Показано, что для приготовления РОС по фракционному составу лучше подходят тяжелые остатки нефтяных отходов, которые при нагревании вяжущего до 90 и 100°C не будут испаряться из смесей и сохранять свой состав.

5. Был выполнен расчет состава РОС. В лабораторных условиях были приготовлены и отформованы образцы, которые испытывались на основные показатели.

6. Установлено, что нефтяное вяжущее имеет лучшее сцепление с каменными материалами по сравнению с битумом, но уплотненные образцы обладают большой остаточной пористостью. После введения в вяжущее адгезионных добавок – триэтаноламина и уксуснокислого аммония улучшилось сцепление вяжущего с каменными материалами, и уменьшилась остаточная пористость.

7. Разработанные составы РОС были рекомендованы «Красноярскавтодору» для производственного внедрения.

6. Рекомендации

1. Fernandes, S., Silva, H.M.R.D., Oliveira, J.R.M. 2019 Mechanical, surface and environmental evaluation of stone mastic asphalt mixtures with advanced asphalt binders using waste materials *Road Materials and Pavement Design* **20(2)**, 316-333

2. Pérez, I.P., Rodríguez Pasandín, A.M., Pais, J.C., Alves Pereira, P.A. 2019 Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures *Journal of Cleaner Production* **220**, 87-98

3. Kadiev, Kh. M.; Shpirt, M. Ya.; Visaliev, M. Ya. 2018 Features of Heavy Hydrocarbon Feedstock Hydroconversion in the Presence of a Suspended Nanosized Catalyst *Petroleum Chemistry* **58 (14)** 1181-1185

4. Rahman, Md Tareq; Hainin, Mohd Rosli; Abu Bakar, Wan Azelee Wan 2017 Use of waste cooking oil, tire rubber powder and palm oil fuel ash in partial replacement of bitumen *Construction And Building Materials* **150** 95-104

5. Eriskin, Ekinhan; Karahancer, Sebnem; Terzi, Serdal 2017 Waste frying oil modified bitumen usage for sustainable hot mix asphalt pavement *Archives Of Civil And Mechanical Engineering* **17 (4)** 863-870

6. Komioh, Hisaki; Hasegawa, Natsumi; Yoshikawa, Takuya 2016 Effects of H₂O Addition on Oil Sand Bitumen Cracking Using a CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x Catalyst *Energy & Fuels* **30 12** 10358-10364

7. Shende, Swapnali S.; Pendharker, Sarang; Jacob, Zubin 2016 Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy To Investigate the Distribution of Residual Bitumen in Oil Sands Tailings *Energy & Fuels* **30 7** 5537-5546

8. Zhang, H., Li, H., Abdelhady, A., Mo, D., Harvey, J. 2019 Utilization of fine solid waste in asphalt mortar *Journal of Testing and Evaluation* **47(6)**, JTE20180636

9. Yagafarova Guzel, Safarov Al'bert, Moskovets Alexey, Akchurina Liliya, Fedorova Yuliya, Akchurina Diana 2014 Waste of oil and gas complex in road construction *Environmental Protection In The Oil And Gas Complex* **8** 9-11

10. Sharova O.A. 2014 Geoecological problem of solid and liquid waste oil and gas industry geology in a developing world *Collection of scientific papers (based on materials of the VII scientific-practical conf)* 228-232

11. Svatovskaya, L.B.a,b, Yakimova, N.I.a,c, Trunskaya, O.Y.a,c, Dziraeva, E.A.a, Gerchin, D.V.a,b, Makarova, E.I.a, Rusanova, E.V.a, Krylova, N.B. 2004 New complex ecotechnology for oil-demolished waste Conf. on Sustainable Waste Management and Recycling Proceedings of the Interna-

tional Conference on Sustainable Waste Management and Recycling: Construction Demolition Waste 333-339

12. Safarov A.Kh., Moskovets A.V., Yagafarova G.G., Akchurina L.R., Fedorova Yu.A. 2016 Use of waste of the oil and gas complex in production of ecologically safe road mixes *Ural Ecological Bulletin* **1** 19-23

13. Fernandes, Sara R. M.; Silva, Hugo M. R. D.; Oliveira, Joel R. M. 2018 Recycled stone mastic asphalt mixtures incorporating high rates of waste materials *Construction And Building Materials* **187** 1-13

14. Wang, Chao; Xue, Lei; Xie, Wei 2018 Laboratory investigation on chemical and rheological properties of bio-asphalt binders incorporating waste cooking oil *Construction And Building Materials* **167** 348-358

15. Pérez, I.P., Rodríguez Pasandín, A.M., Pais, J.C., Alves Pereira, P.A. 2019 Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures *Journal of Cleaner Production* **220**, 87-98

16. Ghaderi, S.M., Nourozieh, H. 2019 Estimation of bitumen and bitumen-liquid solvent volumetric properties from analysis of extensive experimental data with application in numerical simulation *Fuel* 227-239

17. Технические условия "Рыхлосвязная органоминеральная смесь (по типу Финского нефтегравия)", Санкт - Петербург, 1995 г.

18. Jenginsed. J//J. Inst. Petrol, 1965, v.51, p. 313-322

19. Батуева И.Ю., Гайле А.А. и др. Химия нефти –Л.: Химия, 1984-360 с.

20. Посадов И.А., Поконова Ю.В., Хусидман М.Б. // ЖПХ. - 1977 - Т50, вып.3. - с. 4594-4598.

21. Соменко О.В. В кн. Инструментальные методы исследования нефти. Новосибирск: Наука, 1987-133 с.